

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PISA  
Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali



CORSO DI LAUREA TRIENNALE IN CHIMICA  
Curriculum Molecolare  
CLASSE 21 (Scienze e Tecnologie Chimiche)

Elaborato del Tirocinio

Effetti della radiazione a microonde sulle reazioni chimiche

Relatore interno: Dott.ssa Donata Ines Maria Catalano

Controrelatore: Prof. Carlo Alberto Veracini

Candidato: Enrico Charles Bottini

Anno Accademico 2009-2010

## Indice

|   |               |
|---|---------------|
| <b>Introduzione</b>   | <b>pag. 1</b> |
| <b>Effetti termici delle microonde</b>  | <b>4</b>      |
| Riscaldamento dielettrico e dipolare  | 4             |
| Surriscaldamento  | 7             |
| Meccanismo di conduzione  | 9             |
| Polarizzazione interfacciale  | 9             |
| Riscaldamento selettivo   | 10            |
| Solventi  | 10            |
| Reazioni in fase eterogenea   | 11            |
| Suscettori  | 11            |
| ‘Hot spots’   | 12            |
| Confronto tra strumenti a singolo modo e multi – modo                                       | 15            |
| <b>Effetti non termici delle microonde</b>  | <b>17</b>     |
| Contestazione degli effetti non termici delle MW  | 20            |
| <b>Una reazione con riscaldamento a MW vista in laboratorio</b>                             | <b>25</b>     |
| <b><i>Scaling up</i> delle reazioni assistite da MW</b>                                     | <b>27</b>     |
| <b>Effetti termici e non termici delle microonde: analisi di alcuni casi di letteratura</b> | <b>29</b>     |
| Sintesi di indoli sostituiti  | 29            |
| Sintesi di un materiale organico-inorganico con un processo sol gel                         | 34            |
| Reazione di metatesi olefinica  | 37            |
| <b>Conclusioni</b>  | <b>40</b>     |
| <b>Riferimenti bibliografici</b>  | <b>41</b>     |
| <b>Ringraziamenti</b>   | <b>43</b>     |

## Introduzione

La radiazione elettromagnetica a microonde costituisce una sorgente di energia che si adatta a varie applicazioni. L'intervallo di frequenze coperto da questo tipo di radiazioni si estende, secondo una definizione ampia, da 300 MHz a 300 GHz e corrisponde a lunghezze d'onda da 1m a 1mm. Per le applicazioni industriali e domestiche è consentito l'uso di alcune frequenze specifiche comprese fra 0.4 e 24 GHz; i normali forni a microonde funzionano con 2.45 GHz. [1]

Microonde con numero d'onda compreso fra  $0.03\text{ cm}^{-1}$  e  $120\text{ cm}^{-1}$  vengono selettivamente assorbite dal sistema di livelli rotazionali di piccole molecole allo stato gassoso, purché queste abbiano un momento di dipolo permanente [2]: la spettroscopia rotazionale ha dato un essenziale contributo alla determinazione della struttura di molte molecole. Inoltre, piccole molecole e frammenti molecolari sono stati identificati in ammassi freddi nello spazio interstellare mediante righe caratteristiche del loro spettro rotazionale captato con tecniche radioastronomiche. [3]

In sistemi condensati, liquidi e solidi, nei quali per le singole molecole non sopravvive il sistema di livelli rotazionali ben spazati tipico dei rotori liberi, non si verifica l'assorbimento di specifiche frequenze caratteristiche delle radiazioni a microonde. Si osserva invece l'assorbimento, più o meno efficiente a seconda del materiale irradiato, di una banda molto larga di frequenze.

A partire dagli anni '80 le microonde (MW) sono state utilizzate nei laboratori chimici come mezzo di riscaldamento di miscele di reazione in alternativa ai mezzi convenzionali come bagni ad olio, fiamme, piastre scaldanti. Sorprendentemente il riscaldamento a MW influisce in modo molto favorevole sul decorso di un grande numero di reazioni: citiamo per esempio reazioni di cicloadizione, polimerizzazione, sintesi di eterocicli, reazioni con catalisi eterogenea e omogenea, reazioni di interesse farmacologico e di "green chemistry".[4,5] Le reazioni condotte sotto MW, anziché con riscaldamento convenzionale, manifestano spesso un notevole aumento della velocità e della resa e

richiedono in genere condizioni più blande, nel senso che a volte avvengono senza catalizzatori metallici, acidi o basi, in acqua invece che in solventi “non green”, oppure addirittura senza solvente. A che cosa è dovuto tutto questo?

Le microonde scaldano la miscela di reazione essenzialmente mettendo in oscillazione i dipoli molecolari o le particelle cariche; parte dell'energia della radiazione è quindi trasferita all'ambiente circostante, che ostacola tali movimenti causando la cosiddetta “perdita dielettrica”. [6] In assenza di dipoli elettrici e di particelle cariche, il mezzo risulta trasparente alle microonde. Il riscaldamento realizzato con le MW procede a partire da punti distribuiti in tutto il volume del campione irradiato, è perciò molto rapido e facilmente comporta fenomeni di surriscaldamento. Il riscaldamento può inoltre essere selettivo, se la miscela di reazione è eterogenea, in quanto materiali diversi hanno perdite dielettriche diverse; possono quindi crearsi, anche per disomogeneità del campo a MW, punti caldi detti “hot spots”. [1,4,6]

Oltre agli effetti termici ai quali abbiamo qui accennato, per giustificare l'accelerazione straordinaria manifestata da varie reazioni ad opera della radiazione a microonde, sono stati ipotizzati anche effetti non termici delle MW sulla costante di velocità  $k$ : è stato proposto, per esempio, che l'energia di attivazione possa in alcuni casi venire abbassata, come se le microonde svolgessero il ruolo di un catalizzatore.[7] Alcuni studiosi si sono dunque dedicati alla ricerca di reazioni in cui si manifestassero effetti specifici indiscutibilmente non termici [8,9,10]; altri, al contrario, si sono impegnati a dimostrare che la straordinaria efficienza dell'irradiazione a MW è sempre riconducibile a effetti di temperatura. [11] Al momento questa seconda scuola sembra essere quella vincente.

Per questo lavoro di tesi non sono state svolte reazioni originali con microonde o riscaldamento convenzionale. Abbiamo avuto però l'opportunità di osservare lo svolgersi di una reazione sotto le MW nel laboratorio della prof. Raspolli, dove questa metodologia viene comunemente applicata.

In questo elaborato, dopo la presentazione dei fenomeni noti riguardanti l'interazione delle microonde con la miscela di reazione, abbiamo considerato i dati cinetici riportati in letteratura per tre diversi tipi di reazione: (1) ciclo-isomerizzazione in acqua di 2-alchinilaniline per dare indoli sostituiti senza aggiunta di catalizzatori [12]; (2) produzione

di un materiale organico-inorganico con un processo sol-gel, a partire da tetraetossisilano e da un copolimero PEG-PE-Si [13]; (3) metatesi olefinica catalizzata da rutenio in assenza di solvente.[8] In tutti e tre i casi le reazioni erano state condotte sia con riscaldamento convenzionale sia con le microonde e questo ultimo metodo era risultato notevolmente più efficiente. Abbiamo quindi analizzato quantitativamente i dati a nostra disposizione tramite le equazioni di Arrhenius e di Eyring [2], in modo da stabilire se l'energia di attivazione o il fattore preesponenziale dei vari processi cambiassero passando dall'uno all'altro metodo di riscaldamento, cioè se fossero attivi effetti non termici delle microonde. Tale analisi quantitativa non è di solito svolta in letteratura, dato che la gran parte dei lavori si concentra sulla ricerca di condizioni ottimali di reazione e non sull'indagine dei meccanismi cinetici sottostanti. Tuttavia i risultati da noi ottenuti incoraggiano a tentare questo tipo di analisi anche su sistemi di reazione complessi e su insiemi di dati ristretti, per il cui trattamento sono necessarie varie ipotesi semplificative.

## Effetti termici delle microonde

### Riscaldamento dielettrico e dipolare [1, 6, 14]

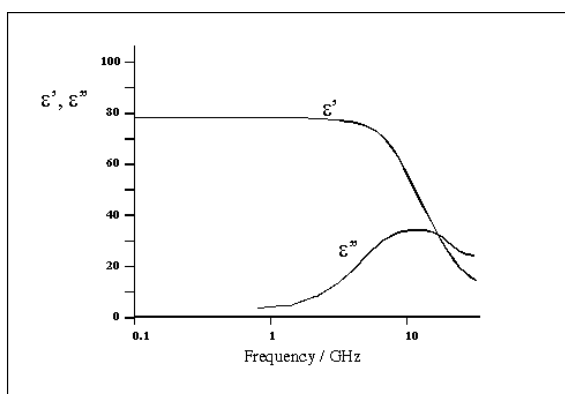
La polarizzazione dipolare è il fenomeno responsabile della maggior parte degli effetti delle microonde osservati nei sistemi non conduttori contenenti molecole polari. Una molecola dotata di un dipolo permanente è sensibile ai campi elettrici esterni e tenderà di allinearsi con loro tramite rotazione. Questo riallineamento, nelle fasi condensate, può essere ostacolato e quindi ritardato dalla presenza delle molecole vicine. In generale, la molecola risponde diversamente a campi elettromagnetici di diversa frequenza. A frequenze basse (radiofrequenze) il dipolo può reagire allineandosi in fase con il campo, la molecola si muove ma poca energia è persa nelle collisioni, l'effetto di riscaldamento complessivo è piccolo. A frequenze alte (IR e oltre) i dipoli, che si muovono solo lentamente, non hanno sufficiente tempo per seguire le oscillazioni del campo e così non ruotano: nessun movimento, nessun riscaldamento. A frequenze intermedie (microonde) i dipoli oscillano seguendo le oscillazioni del campo elettrico, ma non in fase con esso; una significativa quantità di energia va nelle molte collisioni molecolari e si ha riscaldamento del materiale, con perdita di energia da parte del campo elettromagnetico o 'perdita dielettrica'. Questa 'perdita', dal punto di vista di chi usa un forno a microonde, è una misura dell'efficienza di un materiale nel convertire la radiazione elettromagnetica in calore.

La costante che descrive le proprietà dielettriche dei materiali omogenei prende il nome di costante dielettrica complessa ed è espressa come

$$\epsilon^* = \epsilon' + i\epsilon''$$

La parte reale di  $\epsilon^*$  è la costante dielettrica che descrive l'abilità di un dipolo ad essere orientato dal campo elettrico. A frequenze molto alte e molto basse e con campi statici,  $\epsilon'$  è uguale alla costante dielettrica totale del materiale, essendo  $\epsilon'' \sim 0$ . A medie frequenze, invece, la componente complessa  $\epsilon''$ , che misura la perdita dielettrica, ha valori significativi.

L'andamento caratteristico delle costanti  $\epsilon'$  e  $\epsilon''$  dell'acqua è mostrato nella figura che segue; nella tabella sono raccolti i valori di tali costanti per alcuni solventi comuni, misurati a temperatura ambiente e a 2450 MHz.



| Solvente            | Acqua | Acetonitrile | Glicol etilenico | Etanolo | Acetone | Cloroformio | o-xilene | Toluene |
|---------------------|-------|--------------|------------------|---------|---------|-------------|----------|---------|
| $\epsilon'$         | 80.4  | 37.5         | 37.0             | 24.3    | 20.7    | 4.8         | 2.6      | 2.4     |
| $\epsilon''$        | 9.889 | 2.325        | 49.950           | 22.866  | 1.118   | 0.437       | 0.047    | 0.096   |
| $\text{tg } \delta$ | 0.123 | 0.062        | 1.350            | 0.941   | 0.054   | 0.091       | 0.018    | 0.040   |

La potenza assorbita dal dielettrico è dipendente dal campo elettromagnetico applicato e dalle proprietà dielettriche del materiale riscaldato.

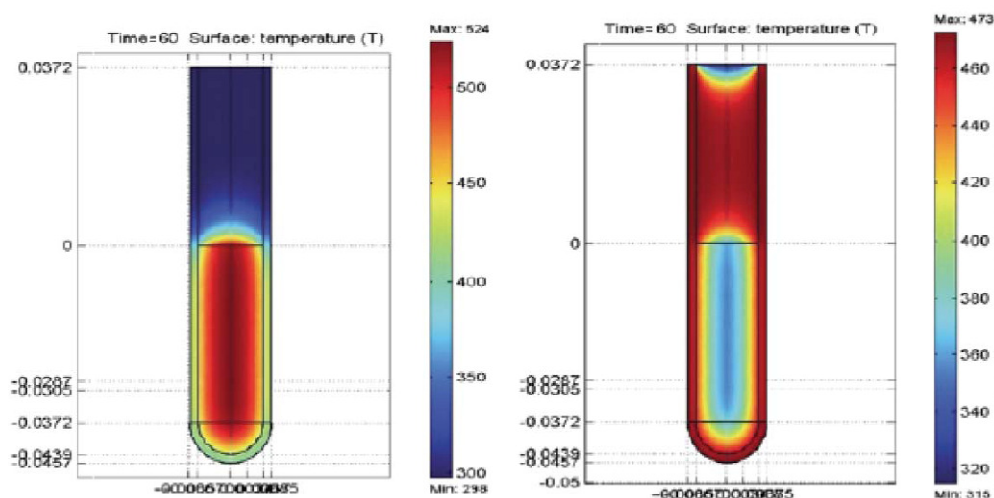
La potenza media  $P_{abs}$  assorbita da un dielettrico di volume  $V$  è esprimibile tramite l'equazione:

$$P_{abs} = 2\pi\nu\epsilon_0\epsilon''_{eff}E_{rms}^2V$$

dove  $\nu$  è la frequenza della radiazione,  $\epsilon_0$  è la permittività elettrica del vuoto,  $\epsilon''_{eff}$  è la perdita dielettrica 'effettiva' e  $E_{rms}^2$  è il campo elettrico quadratico medio. Definendo una perdita dielettrica effettiva  $\epsilon''_{eff}$  e un campo quadratico medio  $E_{rms}^2$  si tiene conto, rispettivamente, della disomogeneità dielettrica del materiale e della disomogeneità del campo elettrico a MW, nel volume  $V$ .

Il rapporto tra la perdita dielettrica e la costante dielettrica è comunemente usato per misurare l'abilità di un materiale a convertire la radiazione a MW in energia termica, ad una data frequenza e temperatura; questo rapporto prende il nome di 'tangente di perdita' (loss tangent):  $\tan \delta = \epsilon'' / \epsilon'$ . Alcuni valori sono riportati nella tabella precedente. Un più alto valore di  $\tan \delta$  significa che quel tipo di materiale è più capace di altri di assorbire e dissipare l'energia della radiazione a microonde.

Un carattere distintivo del riscaldamento a MW è dato dalla sua natura 'volumetrica': la potenza è dissipata infatti direttamente all'interno del campione (almeno fino a dove la radiazione riesce a penetrare senza essere troppo attenuata) e il riscaldamento risulta perciò rapido e relativamente uniforme. In un campione non troppo grande, costituito da un materiale assorbente posto in un recipiente trasparente alle MW, l'irraggiamento a MW produce una rapida crescita della temperatura, con un gradiente positivo andando dalle pareti all'interno del campione stesso. Con il riscaldamento convenzionale invece, per esempio con un bagno ad olio, prima cresce la temperatura del recipiente e poi, dalle pareti, il calore si propaga verso l'interno del campione, con un processo più lento e con un gradiente di temperatura di segno opposto rispetto al caso delle MW. La figura che segue, tratta dal riferimento [4], illustra bene i gradienti di temperatura che si creano all'interno di una provetta riscaldata con le MW, a sinistra, e con il riscaldamento convenzionale, a destra.





Per materiali in cui le MW penetrano solo per una limitata distanza sotto la superficie, tipicamente per i solidi, è utile definire la profondità di penetrazione  $D_p$  alla quale la potenza della radiazione è ridotta di un fattore  $1/e$  (  $\approx 36.8\%$  ) :

$$D_p = \frac{\lambda_0}{2\pi} \cdot \frac{\sqrt{\epsilon'}}{\epsilon''},$$

dove  $\lambda_0$  è la lunghezza d'onda della radiazione a MW.

Per l'acqua abbiamo  $D_p = 1.7$  cm con  $\nu = 2.45$  GHz e  $D_p = 0.1$  cm con  $\nu = 10$  GHz. Dunque per campioni con una buona perdita dielettrica non è opportuno usare una frequenza corrispondente al massimo dell'efficienza del riscaldamento (vedi figura a pag.5), perché l'assorbimento d'energia si esaurirebbe entro un sottile strato superficiale del campione e il vantaggio 'volumetrico' del riscaldamento a MW sarebbe vanificato.

In linea di massima, molte reazioni chimiche condotte con un solvente o in fase liquida risultano accelerate dal riscaldamento a MW prima di tutto proprio per la sua efficacia 'volumetrica'. E' però evidente anche che si può usufruire di questo vantaggio solo se si trattano campioni piccoli (da qualche cc a circa 100 cc) in cui la radiazione penetra in profondità e che lo 'scaling up' delle reazioni messe a punto con le MW su piccoli campioni presenta difficoltà notevoli. D'altra parte, il riscaldamento rapido del solo strato superficiale di materiale può essere sfruttato per reazioni di superficie, come il rivestimento (coating) di particelle o la sinterizzazione di polveri ceramiche.

### Surriscaldamento

Il surriscaldamento di liquidi polari è un effetto termico di particolare interesse. Questo fenomeno si verifica, sotto irraggiamento a MW, con un innalzamento della temperatura del liquido anche di qualche decina di °C sopra il suo punto di ebollizione, alla pressione di 1 atmosfera. Nella tabella seguente, tratta dal riferimento [6], sono presentati i punti di ebollizione osservati per vari solventi con le MW, cioè in condizioni di surriscaldamento, e i normali punti di ebollizione.

| Solvent           | MW<br>B.P.<br>(°C) | B.P.<br>(°C) | Solvent          | MW<br>B.P.<br>(°C) | B.P.<br>(°C) |
|-------------------|--------------------|--------------|------------------|--------------------|--------------|
| Water             | 104                | 100          | Ethanol          | 103                | 79           |
| Methanol          | 84                 | 65           | Dichloromethane  | 55                 | 40           |
| THF               | 81                 | 66           | Acetonitrile     | 107                | 81           |
| 2-Propanol        | 100                | 82           | Acetone          | 81                 | 56           |
| 1-Butanol         | 132                | 118          | Dimethoxyethane  | 106                | 85           |
| Diglyme           | 175                | 162          | Ethyl acetate    | 95                 | 78           |
| Acetic anhydride  | 155                | 140          | iso-amyl alcohol | 149                | 130          |
| 2-Butanone        | 97                 | 80           | Chlorobenzene    | 150                | 132          |
| Trichloroethylene | 108                | 87           | 1-Chlorobutane   | 100                | 78           |

La tendenza al surriscaldamento si può spiegare ricordando che la temperatura di ebollizione viene raggiunta prima nella parte centrale del mezzo irradiato che sulle pareti. E' ben noto che l'ebollizione di un liquido inizia in genere dalle pareti del recipiente. Infatti, la formazione di una bolla di gas all'interno del liquido richiede, oltre all'energia di vaporizzazione, una certa quantità di energia libera per la formazione della superficie di interfaccia e, alla temperatura di ebollizione, è un processo sfavorito: il liquido può dunque essere surriscaldato. Sulla superficie del recipiente invece, in corrispondenza di particelle e asperità che fungono da nuclei di ebollizione, le bolle si possono formare con una diminuzione dell'energia libera richiesta. Nei solventi riscaldati con le microonde, soprattutto in assenza di una buona agitazione, il surriscaldamento è perciò comune e può spiegare l'aumento della velocità di reazione osservabile in molti casi.

Si osservi che questo fenomeno, puramente termico, non è riproducibile con il riscaldamento convenzionale, con il quale le pareti del recipiente raggiungono la temperatura di ebollizione prima della massa del liquido.

### Meccanismo di conduzione

Dove il campione irradiato è un conduttore elettrico, i portatori di carica, ioni ed elettroni, si muovono attraverso il materiale sotto l'influenza del campo elettrico  $E$ , dando luogo ad una polarizzazione  $P$ . Questo movimento di cariche porta ad un riscaldamento del campione dovuto alla resistenza elettrica che esse incontrano. Per un conduttore molto buono, la completa polarizzazione può essere raggiunta in approssimativamente  $10^{-18}$  s, che significa che sotto l'influenza di MW a 2.45 GHz, gli elettroni di conduzione si muovono precisamente in fase con il campo. In realtà, se il campione è 'troppo conduttore' come succede per i metalli, la maggior parte dell'energia delle MW non penetra nel materiale ma viene riflessa. Tuttavia, in un sottile strato superficiale si sviluppano notevoli fenomeni di polarizzazione degli elettroni: questi sono responsabili delle scintille osservate fra particelle metalliche sotto le MW.

Per quanto riguarda soluzioni contenenti ioni, si osserva che, se si riscalda in un forno a MW dell'acqua deionizzata, nella quale domina il meccanismo di riscaldamento dielettrico, la velocità di riscaldamento è significativamente più bassa di quella registrata quando allo stesso volume di acqua si aggiunge del sale. Nell'ultimo caso entrambi i meccanismi di riscaldamento, dielettrico e di conduzione, sono attivi e contribuiscono al riscaldamento. Per accelerare una reazione chimica in acqua sotto MW può essere quindi utile aggiungere un sale inerte alla soluzione (si vedano, per esempio, i riferimenti [12 a,b]).

### Polarizzazione interfacciale

Questo meccanismo è importante per sistemi composti da inclusioni di un materiale conduttore in un materiale non conduttore. Un esempio potrebbe essere una dispersione di particelle di metallo nello zolfo. Lo zolfo è trasparente alle microonde e i metalli le riflettono, tuttavia, sorprendentemente, una loro combinazione costituisce un buon materiale assorbente. Gli effetti di polarizzazione interfacciale sono ritenuti essere alla base di materiali assorbenti nella tecnologia "radar stealth". La polarizzazione interfacciale

si può vedere come una combinazione degli effetti di conduzione e polarizzazione dipolare. Per un metallo non superconduttore ci sarà un sottile strato di superficie in cui alcune delle MW incidenti sono attenuate e nel quale le correnti indotte generano riscaldamento; per una massa di metallo questo effetto di riscaldamento sarà irrilevante, ma nelle polveri questo strato superficiale costituisce gran parte del materiale. Tuttavia la polarizzazione indotta sulla superficie del metallo è soggetta all'interazione con il mezzo circostante, che costituisce "un freno" per la polarizzazione delle inclusioni metalliche. Pertanto la polarizzazione delle particelle metalliche non ha luogo istantaneamente ma è in ritardo rispetto al campo elettrico, come accade per la molecola polare nel meccanismo di riscaldamento dipolare. Quindi la dipendenza dalla frequenza delle proprietà di riscaldamento del campione è simile a quella vista per il meccanismo di polarizzazione dipolare, nonostante che il fenomeno sia causato principalmente da un meccanismo di conduzione.

#### Riscaldamento selettivo

#### Solventi

Come già visto, le sostanze polari sono soggette a un rapido e intenso riscaldamento a MW, mentre quelle apolari non assorbono la radiazione e non sono riscaldate. Questa differenza di comportamento termico può essere sfruttata come riportato da Strauss et al.. [15] Questi autori studiano una reazione che, condotta in acqua a 105°C, porta alla indesiderata polimerizzazione del prodotto finale. Tuttavia la reazione procede bene sotto la radiazione a microonde in un sistema bifasico acqua e cloroformio a 110°C e 50°C rispettivamente, a causa delle differenze nelle proprietà dielettriche dei due solventi. Il prodotto della reazione, che avviene nella fase acquosa, prima di polimerizzare passa nella fase organica dove è più solubile. In cloroformio la polimerizzazione non avviene perché la temperatura è troppo bassa. Condizioni comparabili sarebbero molto difficili da ottenere mediante riscaldamento convenzionale.

## Reazioni in fase eterogenea

Il riscaldamento selettivo è stato sfruttato efficientemente nelle reazioni eterogenee per scaldare selettivamente un reagente polare. Per esempio Bogdal descrive l'ossidazione degli alcoli usando Magtrieve ( $\text{CrO}_2$ ) come ossidante solido.[16] Le temperature e la loro distribuzione nel campione erano misurate usando la fotografia a raggi IR. L'irradiazione del Magtrieve in alcol portava al rapido riscaldamento del catalizzatore sopra i  $360^\circ\text{C}$  entro 2 minuti. Fu quindi introdotto un solvente pressoché trasparente alle microonde, il toluene, per abbassare la temperatura della miscela di reazione, tramite meccanismo di contatto tra una soluzione più fredda e il solido più caldo. In queste condizioni il Magtrieve raggiungeva circa  $140^\circ\text{C}$  entro 2 minuti e la temperatura risultava distribuita più uniformemente nel solido. La fase liquida non raggiungeva però la temperatura di ebollizione del toluene ( $110^\circ\text{C}$ ) nel breve intervallo di tempo richiesto per la reazione di ossidazione. Questo esempio illustra come la temperatura della fase solida può essere vantaggiosamente più alta della temperatura di massa del solvente: la reazione risulta accelerata perché avviene sulla superficie calda delle particelle solide, mentre il prodotto di reazione si accumula nella fase organica relativamente fredda. Un fenomeno analogo si può sviluppare in reazioni con reagenti e prodotti liquidi o gassosi, in presenza di un catalizzatore solido.

## Suscettori

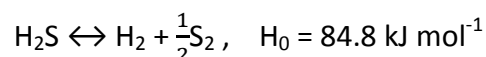
Un suscettore può essere usato quando i reagenti ed i solventi non assorbono la radiazione a MW. Il suscettore è un composto inerte che assorbe efficientemente le MW e trasferisce sottoforma di calore l'energia a un altro composto non assorbente. Un materiale molto usato come suscettore è la grafite. Se il suscettore è un catalizzatore l'energia può essere focalizzata sulla superficie del suscettore dove avviene la reazione. In questo modo la decomposizione termica dei prodotti può essere evitata.

Liquidi ionici possono essere usati come suscettori in soluzione e in reazioni in fase omogenea. Per esempio, Ley descrive la preparazione di tioammidi da ammidi.[17]

Sebbene la reazione sotto riscaldamento convenzionale abbia una resa eccellente, essa può risultare più veloce usando la radiazione a microonde. La reazione è realizzata in toluene e questo non è un buon solvente per l'assorbimento e la dissipazione di energia a MW, ma l'aggiunta di una piccola quantità di liquido ionico permette un assorbimento di energia ed una distribuzione del calore efficienti.

#### “ Hot Spots ” [1, 4]

Diversi autori hanno individuato la presenza di ‘hot spots’ in campioni irradiati con le microonde: la temperatura in certe zone entro il campione è più grande della temperatura macroscopica. Come visto nei paragrafi precedenti, gli ‘hot spots’ possono essere dovuti alla differenza nelle proprietà dielettriche del materiale sotto la radiazione a microonde. Gli hot spot possono però formarsi anche in punti diversi dello stesso materiale a causa di una disuguale distribuzione dell'intensità del campo elettromagnetico nel volume del campione. Queste regioni non sono rappresentative delle condizioni medie di reazione. Alcuni autori hanno stimato che la temperatura negli hot spot può essere anche 100-200°C più alta della temperatura di massa. [1]. Questa valutazione è sostenuta da calcoli, ma si basa soprattutto su trasformazioni di fase osservate con la diffrazione a raggi X, come per esempio la transizione da  $\gamma$ - a  $\alpha$ -allumina, che avviene sopra i 1000°C, osservata sul supporto di allumina del catalizzatore  $\text{MoS}_2$  durante la reazione di decomposizione di  $\text{H}_2\text{S}$ :



Gli autori di questo studio conclusero che con le MW alcune regioni del catalizzatore e del supporto raggiungevano temperature almeno 200°C più alte della temperatura media registrata dalla sonda ottica, cioè 800°C. La dimensione degli hot spot fu stimata essere in questo caso intorno a 100  $\mu\text{m}$ . Anche  $\text{MoS}_2$  si trasformava dando luogo a cristalli esagonali, probabilmente però senza raggiungere la temperatura di fusione (1185°C). Zhang [1] ipotizzò anche che ci potesse essere una differenza di T tra le particelle del catalizzatore  $\text{MoS}_2$  ed il supporto di  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Un modello semplificato di trasferimento di calore, basato su una particella di  $\text{MoS}_2$  sospesa in un gas a 1 atm dentro una cavità sferica di  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , fu impiegato per stimare questa differenza. Vennero fatte due

approssimazioni: la prima che l'energia a MW fosse assorbita dal catalizzatore, mentre fosse insignificante la quantità di energia assorbita dal supporto, e la seconda che l'energia a MW assorbita dal catalizzatore eguagliasse il calore perso verso la fase gas.

La perdita di calore del catalizzatore era data dall'equazione seguente:

$$Q = A\alpha \left[ \frac{P}{2\pi MRT_1^2} \right] [(C_v + 0.5R_1)(T_1 - T_2)]$$

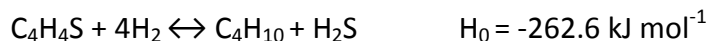
dove:  $\alpha$  è un coefficiente caratteristico dell'interazione del gas con la superficie della particella;  $P$  è la pressione,  $M$  è il peso molecolare e  $C_v$  il calore specifico del gas;  $A$  è l'area di superficie della particella;  $T_1, T_2$  sono le temperature della particella e della parete di supporto rispettivamente.

Con  $\alpha=0.8$  e  $C_v(\text{H}_2\text{S})=34.2 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ,  $Q$  è calcolata essere circa  $10^{-6} \cdot (T_1 - T_2) \text{ J s}^{-1}$ . Mettendo a confronto questo valore con  $8 \cdot 10^{-9} \text{ W}$ , cioè con la potenza che una particella di  $2 \mu\text{m}$  di diametro assorbe dalle microonde (vedi equazione a pag.5),  $T_1 - T_2$  risulta essere circa  $8 \cdot 10^{-3} \text{ K}$ . Il gradiente di  $T$  secondo questo modello è molto piccolo e le particelle di  $\text{MoS}_2$  sono quasi all'equilibrio termico con il supporto  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  circostante. Le particelle di catalizzatore dovrebbero avere dimensioni dell'ordine del mm per raggiungere una significativa differenza di  $T$  rispetto al supporto.

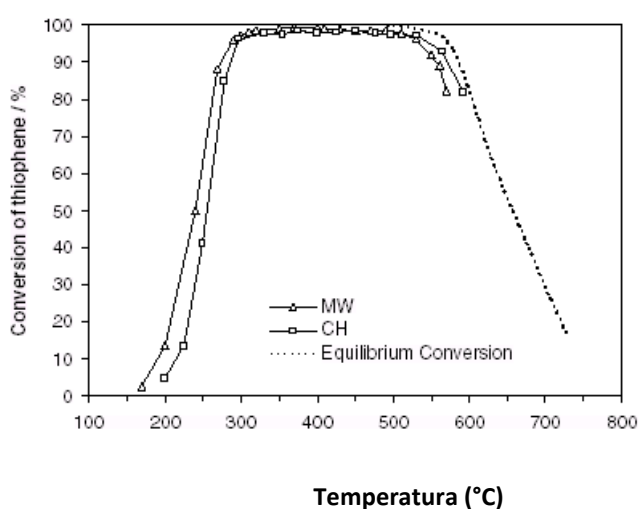
L'esistenza di hot spot può spiegare anche la migliore efficienza, nella conversione del solfuro di idrogeno, del catalizzatore miscelato rispetto al catalizzatore impregnato. Con il riscaldamento convenzionale il catalizzatore impregnato, che ha una migliore dispersione di particelle e una più alta area di superficie, dà generalmente un migliore risultato del catalizzatore miscelato meccanicamente. Sotto le microonde nella miscela meccanica, poveramente dispersa, si accentua il fenomeno della formazione di hot spot.

Gli hot spot possono risultare in una più alta velocità di reazione, ma anche in un shift dell'equilibrio nelle reazioni endotermiche, dando una più alta conversione del reagente in prodotto. Infatti, nelle reazioni endotermiche (come la decomposizione del solfuro di idrogeno, la riduzione del diossido di zolfo con metano e il *reforming* del metano dal diossido di carbonio) il prodotto è sfavorito termodinamicamente e la sua presenza nella miscela all'equilibrio aumenta aumentando la temperatura.

Nelle reazioni esotermiche, come l'idrodesolfurizzazione del tiofene scritta sotto, è favorito il prodotto, e, quando la temperatura aumenta, la conversione d'equilibrio diminuisce.



Il grafico seguente, tratto dal riferimento [1], mostra la variazione della conversione del tiofene al variare della temperatura di reazione ottenuta con riscaldamento convenzionale e a MW.



Distinguiamo tre intervalli di temperatura. Tra 150°C e 300°C la conversione aumenta marcatamente con la T e inoltre la reazione è più veloce con le microonde; la reazione si svolge sotto controllo cinetico [14] e, poiché la temperatura degli 'hot spots' è più alta di quella misurata, la conversione ottenuta con le microonde è maggiore. Tra 300°C e 550°C la conversione del tiofene raggiunge un livello molto alto avvicinandosi alla conversione d'equilibrio, quasi il 100%, per cui non si apprezza la differenza tra MW e riscaldamento convenzionale. Sopra i 500°C la conversione diminuisce al crescere di T, quindi la reazione è sotto controllo termodinamico [14], ed è più alta con il riscaldamento convenzionale, in quanto, sotto irraggiamento a MW, la presenza di hot spot sfavorisce la formazione dei prodotti. Così per questa reazione esotermica gli hot spot possono aumentare la velocità di reazione ma possono anche spostare l'equilibrio in una direzione meno favorevole.



Come già detto, la formazione di 'hot spots' può essere dovuta, oltre che alla differenza nelle proprietà dielettriche di materiali eterogenei, anche alla ineguale distribuzione della intensità del campo elettromagnetico a microonde nel volume del campione. A questo proposito è utile approfondire la differenza tra apparecchiature per il riscaldamento a microonde a singolo modo e multi-modalità.

#### Confronto tra strumenti a singolo modo e multi-modalità [14]

Nei primi esperimenti di riscaldamento a microonde applicato alle reazioni chimiche furono impiegati normali forni a microonde da cucina. In questi apparecchi c'è una grande cavità nella quale la radiazione si propaga formando zone di interferenza costruttiva e distruttiva in modo poco controllato. In cavità di questo tipo si generano pacchetti multipli di energia dispersi in tutto il volume. Pacchetti multipli di energia avranno differenti livelli di intensità, talvolta riferiti come "spots" caldi e freddi. Perciò un campione posizionato staticamente in una cavità multi-modo può incontrare un pacchetto di energia di intensità maggiore o minore di un altro. Per fornire una eguale distribuzione di energia gli strumenti multi-modo, progettati per ospitare più campioni alla volta, ruotano continuamente i campioni in tutto il campo irradiato. Questo tende a mediare l'esposizione al campo dei vari campioni durante l'irradiazione.

L'uso di sistemi a microonde multi modo presenta molte limitazioni, fra cui la scarsa riproducibilità dei risultati ottenuti soprattutto per i campioni piccoli. Il problema risiede nella disomogeneità del campo accoppiata alle differenze nelle caratteristiche d'assorbimento del campione.

Per combattere la difficoltà intrinseca alla tecnologia multi-modo, i produttori della strumentazione hanno sviluppato cavità a singolo modo con una distribuzione dell'energia più efficace e prevedibile. Strumenti a singolo modo producono un pacchetto di energia intenso, omogeneo e altamente riproducibile. Per l'uniforme distribuzione d'energia e l'alta densità di potenza, questi sistemi tipicamente riscaldano più efficientemente piccoli campioni. Sebbene i sistemi a singolo modo forniscano solamente 300-400 W di potenza, nel pacchetto d'energia focalizzato al centro della cavità si produce una densità di campo

di circa 0.90 W/ml. I chimici sono interessati a realizzare reazioni a pressione elevata e atmosferica, con strumenti che si adattino a cambiamenti delle dimensioni del campione o della sua polarità o delle proprietà conduttive, tutti fattori che possono influenzare fortemente l'efficienza dell'interazione fra campo elettromagnetico e campione. Negli ultimi anni sono diventati disponibili sistemi che permettono all'utente di sintonizzare l'applicatore o dispongono di applicatori che automaticamente si adattano alla necessità. Dispositivi recenti dispongono di una cavità circolare a MW capace di self-tuning. Questo applicatore presenta multipli punti d'accesso dell'energia a MW nella cavità, un *design* che permette la compensazione delle variazioni delle caratteristiche del campione, della sua dimensione e disposizione geometrica nella cavità. Questo tipo di cavità è immune alle perdite di sintonizzazione. Anche nelle cavità a singolo modo, comunque, non si possono escludere del tutto piccole disomogeneità del campo all'interno del volume del campione.

### Effetti non termici delle microonde [4,7]

Alcuni autori ipotizzano l'esistenza di effetti non termici, a volte detti 'specifici', delle microonde sulle velocità di reazione.

In alcuni casi tali effetti potrebbero sorgere dagli stessi meccanismi che producono il riscaldamento, cosicché non sarebbero facilmente isolabili e rivelabili separatamente, in studi meccanicistici.

Per esempio, Berlan ed altri [18] trovarono, nelle reazioni di ciclo-addizione, velocità di reazione sempre molto maggiori sotto irradiazione con MW che con metodi di riscaldamento classico. L'accelerazione osservata era più significativa nei solventi apolari, che hanno perdite dielettriche piccole. A causa di ciò gli autori proposero una diminuzione dell'energia libera di attivazione  $\Delta G^\ddagger$  ad opera delle MW, possibilmente attraverso un cambiamento dell'entropia di attivazione. Essi comunque non escludevano l'esistenza di hot spots nelle miscele di reazione. In seguito, altri autori dimostrarono, con un accurato controllo delle condizioni di reazione, che la cinetica di reazione era la stessa per i due tipi di riscaldamento e che nessun effetto non termico si manifestava [19].

Questa sequenza di eventi si è ripetuta più volte: la 'scoperta' di effetti non termici delle MW sulla velocità di una reazione, seguita dalla chiara dimostrazione della natura puramente termica di tali effetti. Nonostante ciò, vale la pena di considerare una razionalizzazione dei possibili effetti non termici proposta da Loupy [7].

Per discutere le variazioni delle velocità di reazione le equazioni a cui fare riferimento sono l'equazione di Arrhenius

$$k = Ae^{\frac{-E^\ddagger}{RT}}$$

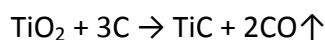
e l'equazione di Eyring, in una delle forme che essa può assumere:

$$k = \frac{k_B T}{h} K e^{\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}} = \frac{k_B T}{h} K e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{\frac{-\Delta H^\ddagger}{RT}}$$

(Nel riferimento [7] non è sempre chiara la differenza tra  $\Delta G^\ddagger$  e  $E^\ddagger$ ).

La radiazione a microonde potrebbe favorire l'aumento del fattore pre-esponenziale A, rappresentativo della probabilità di impatti molecolari efficaci. L'efficacia della collisione dipende dalla mutua orientazione di molecole coinvolte nella reazione: le microonde potrebbero favorire questa orientazione reciproca per molecole polari. Binner e altri

hanno spiegato in questo modo l' aumento della velocità di reazione osservato durante la sintesi a MW del carburo di Titanio:

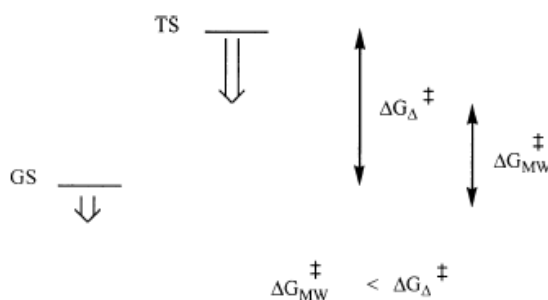


L'elaborazione dei dati sperimentali ha mostrato che velocità di reazione più alte potrebbero essere spiegate da un incremento nel fattore A con nessun cambiamento nell'energia di attivazione [9].

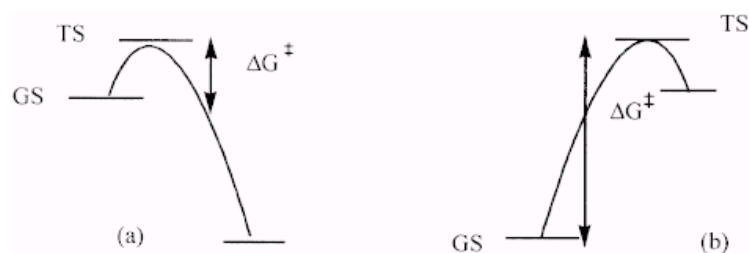
Un effetto non termico può essere dato dalla diminuzione dell'energia libera di attivazione. Quando si considera il contributo dell'entropia di attivazione al valore di  $\Delta G^\ddagger$ , si può prevedere che il termine  $\Delta S^\ddagger$  cambi in una reazione condotta con MW anziché con il riscaldamento convenzionale, come conseguenza della polarizzazione dipolare.

Lewis ed altri [10] hanno presentato, per una specifica reazione unimolecolare, le variazioni di A e di  $E^\ddagger$ , passando dal riscaldamento convenzionale alle MW. Una diminuzione di  $E^\ddagger$  fu anche proposta per la decomposizione del bicarbonato di sodio in soluzione acquosa.

Effetti specifici delle MW sull'energia di attivazione di una reazione sono attesi quando la polarità del sistema cambia passando dai reagenti (GS) allo stato di transizione (TS), se si suppone che l'interazione fra dipolo elettrico e campo a MW stabilizzi il dipolo stesso: l'energia di attivazione dovrebbe allora diminuire nei casi in cui lo stato di transizione presenta polarità maggiore dei reagenti. La figura seguente, tratta dal riferimento [7], illustra la situazione descritta.



Osserviamo ora lo schema seguente, tratto dal riferimento [7].



**Scheme 6.** (a) Small  $\Delta G^\ddagger \Rightarrow$  early TS  $\Rightarrow$  little change in polarity TS/GS  $\Rightarrow$  weak microwave effect. (b) Large  $\Delta G^\ddagger \Rightarrow$  late TS  $\Rightarrow$  important change in polarity TS/GS  $\Rightarrow$  large microwave effect.

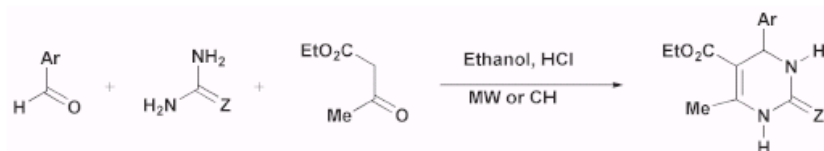
Se si considera la posizione dello stato di transizione TS lungo la coordinata di reazione, in ascissa nello schema precedente, si osserva che, se una reazione necessita solo una piccola energia di attivazione  $\Delta G^\ddagger$ , il TS è strutturalmente simile al GS, cioè ai reagenti. Pertanto in questo caso si ha un cambiamento di polarità piccolo passando dai reagenti allo stato di transizione e si prevedono effetti specifici a MW deboli. Al contrario, si può avere una variazione di polarità più forte quando il TS si raggiunge più tardi lungo la coordinata di reazione, cioè quando lo stato di transizione è simile ai prodotti. L'effetto specifico delle microonde può essere in questo caso più importante.

Questa schematizzazione è in accordo con un'osservazione riportata in [7], in base alla quale i sistemi più lenti a reagire con riscaldamento convenzionale tendono a mostrare un effetto più grande sotto le radiazioni a MW di quelli che reagiscono più in fretta. L'azione delle MW potrebbe essere importante quando effetti sterici sono coinvolti nelle reazioni.

Attualmente la possibile esistenza di effetti non termici delle microonde è sostenuta da un esperto di Edimburgo, G. Whittaker [5 a, 6], mentre altri studiosi hanno contrastato questa ipotesi efficacemente, come si dimostra nei lavori di C. O. Kappe. Nel paragrafo seguente saranno trattate le argomentazioni di quest'ultimo studioso.

### Contestazione degli effetti non termici delle MW

In un lavoro del 2000 [11 *a*] Kappe dimostrò che non c'è apprezzabile differenza nelle velocità di reazione e nelle rese tra reazioni ottenute sotto la radiazione a MW ed il riscaldamento termico ad identiche temperature, per un caso all'epoca molto discusso.



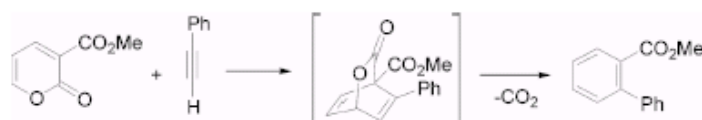
Questo risultato è comprensibile poiché veniva usato un solvente polare, etanolo: la radiazione era assorbita dal solvente e l'energia termica trasmessa ai reagenti dai meccanismi convenzionali (convezione e conduzione) piuttosto che da perdite dielettriche.

In un lavoro del 2008, allo scopo di escludere o confermare la presenza di effetti non termici delle microonde sulle velocità di reazione, Kappe et al. [11] hanno pubblicato uno studio molto accurato su varie reazioni condotte sia con riscaldamento convenzionale sia con le MW. A questo scopo è stato predisposto un apparato adatto a svolgere ogni reazione con l'una o con l'altra modalità di riscaldamento nello stesso recipiente, con la possibilità di misurare la temperatura sia esternamente al recipiente stesso con un sensore a IR, sia internamente con un sensore a fibra ottica. Sono state esaminate quattro reazioni, già descritte in letteratura e portate a sostegno dell'esistenza di effetti non termici delle microonde.

Si tratta di: (1) una ciclo-addizione di Diels Alder, in cui lo stato di transizione è più polare dei reagenti; secondo il modello proposto da Loupy [7], proprio in casi come questo l'energia di attivazione dovrebbe venire abbassata dalla radiazione a MW; (2) la sostituzione nucleofila del cloruro di benzile su trifenilfosfina per dare un sale di fosfonio; in questo caso i reagenti sono neutri, lo stato di transizione polare, e molto vicino, lungo la coordinata di reazione, al prodotto ionico; (3) l'alchilazione di triazolo con tricloroacetofenone, reazione per la quale l'irradiazione a microonde sembra produrre una diversa distribuzione di isomeri rispetto al riscaldamento convenzionale; (4)

l'ammidazione di acido metacrilico con ammina, reazione che presenta le peculiarità evidenziate per la (1) e per la (3).

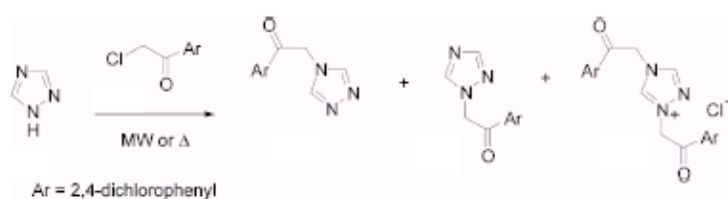
(1)



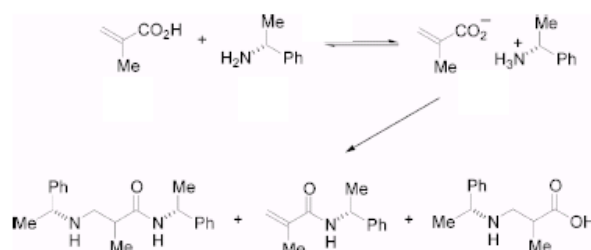
(2)



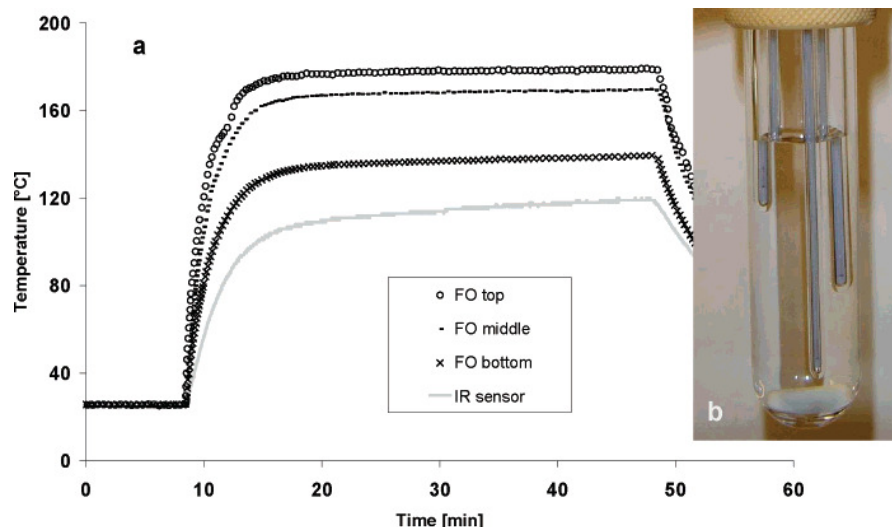
(3)



(4)



Questa indagine meticolosa ha messo in evidenza, prima di tutto, che la temperatura interna al recipiente di reazione durante l'irraggiamento a microonde può essere più alta anche di alcune decine di gradi della temperatura misurata esternamente, come viene di solito fatto. Ciò è illustrato nella figura seguente:



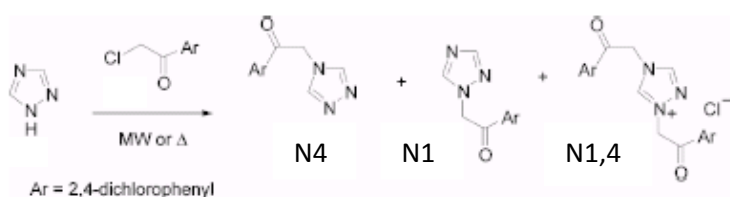
*Dal rif. [11]: temperatura misurata in funzione del tempo di irraggiamento all'esterno (sensore IR) e all'interno (sensore FO, fibra ottica) del campione mostrato a destra.*

Nei casi in cui ciò accade, il notevole aumento della velocità di reazione sotto MW può in generale essere spiegato come effetto puramente termico, senza ricorrere all'ipotesi di effetti non termici delle MW.

Riassumendo le dettagliate conclusioni del lavoro di Kappe et al., le varie reazioni studiate, condotte con il riscaldamento convenzionale e sotto MW, procedono nello stesso modo (1) se la temperatura nei due casi è la stessa, misurata correttamente; (2) se si applica un'agitazione efficace, sia per eliminare le disomogeneità nella miscela di reazione, sia per esporre, mediamente, tutto il campione nello stesso modo alle disomogeneità del campo a MW, possibili anche in uno strumento mono-modale; (3) se si riduce (fino a 0.5 ml) il volume della miscela di reazione, per rendere efficace l'agitazione anche nei casi difficili, come nelle miscele eterogenee.

E' interessante notare che l'accurato controllo delle condizioni di reazione porta a spiegare come effetto puramente termico non solo l'apparente aumento delle velocità di reazione ottenute con le microonde, ma anche la diversa distribuzione dei prodotti di reazione. Consideriamo il caso della terza reazione studiata:





Usando solventi polari, non erano state osservate differenze tra il riscaldamento con bagno d'olio e il riscaldamento a MW a 140°C. [20] Usando invece un solvente non polare come il p-xilene o conducendo la reazione senza solvente, apparentemente alla stessa temperatura, erano stati ottenuti i prodotti in rapporto molto diverso con i due metodi di riscaldamento:

|               | N1   | N4  | N1,4 |
|---------------|------|-----|------|
| bagno ad olio | 32%  | 28% | 40%  |
| MW            | 100% | 0%  | 0%   |

Kappe trova invece risultati del tutto equivalenti con i due metodi di riscaldamento usando un'agitazione efficace della miscela e quantità molto piccole dei reagenti, come dimostra la tabella seguente tratta dal riferimento [11 *b*].

**TABLE 3. Comparison of Microwave Heating and Conventional Heating for the Reaction of Triphenylphosphine with Benzyl Chloride (Table 2) in *p*-Xylene<sup>a</sup>**

| entry | <i>T</i> <sup>b</sup> (°C) | time (min) | heating method                | yield <sup>c</sup> (%) |
|-------|----------------------------|------------|-------------------------------|------------------------|
| 1     | 140                        | 5          | oil bath                      | 5                      |
|       |                            |            | MW                            | 4                      |
| 2     | 140                        | 15         | oil bath                      | 11                     |
|       |                            |            | MW                            | 8                      |
| 3     | 140                        | 30         | oil bath                      | 17                     |
|       |                            |            | MW                            | 14                     |
|       |                            |            | MW (sim cooling) <sup>d</sup> | 14                     |
|       |                            |            | MW (SiC) <sup>e</sup>         | 18                     |
| 4     | 140                        | 90         | oil bath                      | 43                     |
|       |                            |            | MW                            | 37                     |
| 5     | 200                        | 10         | oil bath                      | 53                     |
|       |                            |            | MW                            | 56                     |
| 6     | 200                        | 30         | oil bath                      | 73                     |
|       |                            |            | MW                            | 77                     |

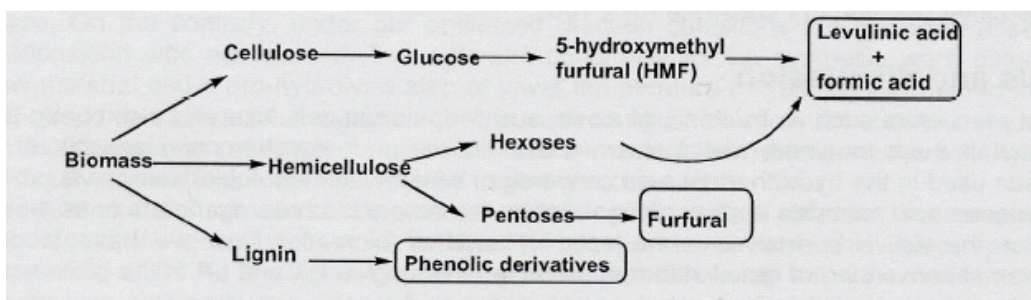
Questo risultato si spiega considerando che il triazolo è insolubile anche fuso (sopra i 120°C) in p-xilene; la miscela di reazione, se non energicamente agitata, è quindi macroscopicamente bifasica e in essa le goccioline di triazolo hanno la funzione di suscettori. La reazione sotto microonde osservata nel riferimento [20] si svolge sulla superficie di goccioline molto più calde del solvente. Inoltre Kappe osserva che tutte le miscele di reazione riscaldate a 200°C contengono alla fine solo il prodotto N1, che è quello termodinamicamente più stabile.

Queste osservazioni sembrano escludere definitivamente effetti non termici delle microonde sulla cinetica chimica, o almeno rendono piuttosto difficile provarne l'esistenza.

### Una reazione con riscaldamento a MW vista in laboratorio.

Per questo lavoro di tesi non sono state svolte reazioni originali con microonde o riscaldamento convenzionale. Abbiamo avuto però l'opportunità di osservare lo svolgersi di una reazione sotto le MW nel laboratorio della prof. Raspolli, dove questa metodologia viene comunemente applicata allo studio di metodi per la riconversione di biomasse in prodotti utili all'industria chimica. A questo scopo è interessante mettere a punto reazioni 'green', che non richiedano solventi di difficile smaltimento e che diano prodotti semplici e ben definiti pur partendo da composti complicati come gli scarti dell'agricoltura. L'irradiazione a MW si presenta quindi come una tecnica promettente, in questo settore. Come già accennato a pagina 7, lo 'scaling up' su scala industriale delle reazioni messe a punto su piccoli campioni in laboratorio è di difficile realizzazione. Come dice C. O. Kappe: *'A major weakness of microwave heating is the limited scalability. The penetration depth of microwaves into organic solvents at the typical frequency used in the laboratory is in the order of only a few centimeters. This means that it is difficult to construct and operate batch-type reactors that are able to process several hundred liters of volume, in particular, in the temperature/pressure regime of a typical small-scale microwave experiment.'* [5 b]. E' d'altra parte in pieno sviluppo la progettazione e messa a punto di apparati a flusso continuo, adatti a trattare grandi quantitativi di miscela di reazione in tempi ragionevoli, come vedremo nel prossimo capitolo.

La reazione alla quale abbiamo assistito può essere schematizzata come segue: [21]



Nel nostro caso la biomassa era costituita da stelo e foglie di sorgo in proporzioni simili a quelli che si trovano nella coltivazione agricola. L'idrolisi si svolgeva in acqua con HCl come catalizzatore, in proporzione nota.

Lo strumento a disposizione per il riscaldamento a microonde era costituito da un sistema mono-modale, *self tuning*, CEM Discover S-Class. Questo sistema sfrutta la produzione di potenza continua con valori compresi tra 0-300 W, con incrementi di 1 W. Viene impiegata la tecnologia *Power Max*, il che significa che il sistema è in grado di raffreddare e riscaldare contemporaneamente con un controllo della potenza basato sulla risposta della temperatura. Il controllo della temperatura avviene mediante un sensore ad infrarossi esterno al campione. Il raffreddamento è effettuato mediante aria. Si imposta la temperatura finale desiderata e lo strumento modifica la potenza per raggiungere e mantenere il valore fissato di temperatura. Nel nostro caso la temperatura da raggiungere era 100°C per cui bastava applicare una potenza di 20 W in fase di riscaldamento, per circa 2 minuti, e di 0-5 W in fase di mantenimento. La pressione che si sviluppa internamente a un campione chiuso è monitorata con continuità da un sensore a contatto con il tappo del campione.

Il campione è stato alloggiato in un'apposita fiala a cilindro sigillata con un tappo aderente dato che durante il riscaldamento la pressione cresce notevolmente. Il cilindro contiene la soluzione in esame con l'ancoretta magnetica per l'agitazione meccanica.

L'irradiazione è durata in totale 15 minuti; alla fine abbiamo constatato il cambiamento di colore del liquido nella fiala, divenuto marrone da trasparente a causa dell'avvenuta reazione. Abbiamo visto inoltre come, impostando una temperatura di 200°C, la pressione interna al campione crescesse sino a causare lo spostamento del tappo e la fuoriuscita della miscela di reazione dalla fiala.

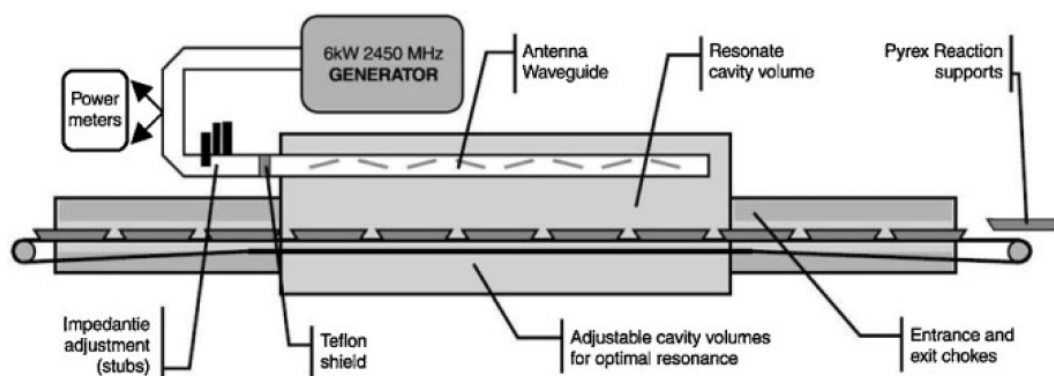
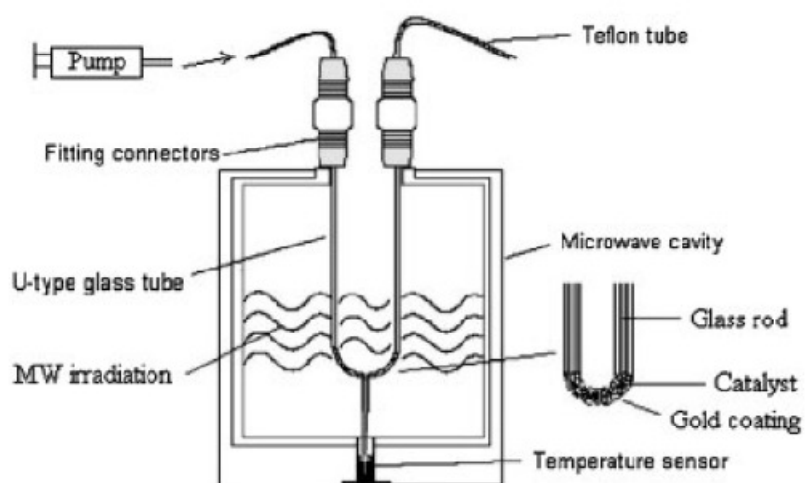
## ***Scaling up delle reazioni assistite da MW [22]***

Abbiamo già accennato alla notevole difficoltà che si incontra a portare su larga scala le reazioni supportate dalle MW e messe a punto su piccoli campioni (vedi pagg. 7 e 25). Il problema viene affrontato essenzialmente in due modi.

In primo luogo apparecchi multi-modo per campioni grandi fino ad 1 L oppure per campioni multipli (*batch reactors*) sono prodotti e utilizzati per realizzare lo *scaling up*. [22a] Su campioni grandi, la principale limitazione di questa metodologia è chiaramente la ristretta profondità di penetrazione della radiazione a MW nei materiali assorbenti come solventi o miscele di reazione. Come già visto a pag. 7, con la frequenza operativa di 2.45 GHz tipica della maggior parte dei reattori a MW, la profondità di penetrazione è dell'ordine di pochi cm. Questo significa che la densità di potenza della radiazione dentro un grande *batch reactor* (>1 L di volume) può essere solo una piccola frazione della densità sulla superficie. Altre limitazioni sono costituite dai valori di temperatura e pressione, relativamente bassi per motivi di sicurezza, realizzabili su grandi volumi sottoposti a MW e dai tempi prolungati di riscaldamento e raffreddamento. Tutto ciò vanifica in parte i vantaggi delle MW rispetto al riscaldamento convenzionale. Si può comunque raggiungere una situazione di compromesso che rende questo sistema estremamente interessante per sintesi organiche per esempio di interesse farmaceutico.

Con il secondo metodo, reattori a MW a flusso continuo [22 b,c,d] di recente sviluppo evitano i problemi di scarsa penetrazione delle MW e possono essere messi in funzione su scala industriale, arrivando a trattare fino a 100 kg di miscela di reazione. Impianti di questo tipo possono diventare molto efficienti, rispetto agli impianti convenzionali, sia dal punto di vista della resa chimica, sia da quello del risparmio energetico, ma devono essere progettati e ottimizzati in base alle peculiarità e alle esigenze della specifica reazione da svolgere (miscela omogenea o eterogenea, assorbente o trasparente alla MW, presenza di catalizzatore, necessità di alte pressioni ecc.).

Alcuni schemi di reattore a flusso continuo tratti dal riferimento [22 b] sono qui di seguito riportati:



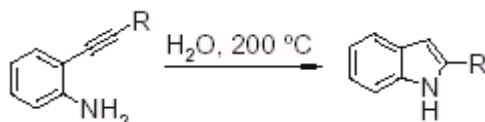
## Effetti termici e non termici delle MW: analisi di alcuni casi di letteratura

In questo capitolo verranno considerati i dati cinetici presi dalla letteratura relativi a tre diverse reazioni condotte con il riscaldamento convenzionale e con le microonde. Questi dati verranno discussi sulla base delle equazioni di Arrhenius e di Eyring, con lo scopo di capire se i risultati molto diversi ottenuti con i due metodi di riscaldamento siano dovuti a soli effetti termici o sia giustificata l'ipotesi di effetti non termici delle microonde.

### Sintesi di indoli sostituiti [12 a]

Analizziamo il caso della cicloisomerizzazione in acqua di 2-alchinilanilina per dare un indolo sostituito con metodologia verde, cioè senza aggiunta di catalizzatori, né di acidi o basi.

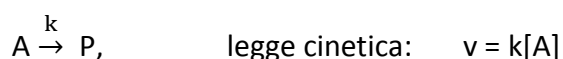
In particolare si consideri un diarilalchino, una 2-feniletinilanilina per ottenere un 2-fenilindolo secondo lo schema seguente.



Consideriamo il caso dei composti in cui R è fenile.

Mentre con 7h di riscaldamento in bagno ad olio a 200°C (0.3 mmol di substrato in 2 ml di acqua 'Ultratrace') la reazione non avviene, né si degrada il reagente, la stessa reazione a parità di condizioni dà una buona resa se assistita da microonde.

Verifichiamo dapprima la consistenza dei dati riportati per le due metodologie di riscaldamento, quella classica e quella a MW, con l'equazione di Arrhenius, supponendo che valga una cinetica del 1°ordine:



In forma integrata abbiamo

$$kt = \ln \frac{[A]_0}{[A]_0 - x}$$

dove  $\frac{x}{[A]_0} = P$  è il rapporto di conversione da reagente a prodotto al tempo t.

Useremo i seguenti dati

t = 7h                      T=200°C  $\xrightarrow{\Delta}$                       P=0.5%                      (riscaldamento convenzionale)

t=30min×cicli 1                      T=?°C  $\xrightarrow{MW}$                       P=14%                      (riscaldamento MW)

t=30min×cicli 3                      T=?°C  $\xrightarrow{MW}$                       P=63%                      (riscaldamento MW)

Nel caso del riscaldamento convenzionale per il quale la resa in indolo non è apprezzabile, abbiamo ipotizzato un rapporto di conversione dello 0.5%, inferiore al limite di incertezza con il quale sono date le rese nell'articolo di riferimento.

Ricordiamo che nel caso delle MW una temperatura di 200°C è stata misurata con un sensore esterno al campione e che, come dimostrato da Kappe [11 b], la temperatura reale può essere superiore di alcune decine di gradi.

Si ha :

$$k_{\Delta} = \frac{-\ln 0.995}{7 \times 3600 \text{ s}} = 2 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{MW} = \frac{-\ln 0.86}{30 \times 60 \text{ s}} = 8.4 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{MW} = \frac{-\ln 0.37}{90 \times 60 \text{ s}} = 1.8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

Calcolando la media dei due valori precedenti, abbiamo:

$$k_{MW} = \frac{8.4 \times 10^{-5} + 1.8 \times 10^{-4}}{2} \text{ s}^{-1} = 1.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

Risolveremo il seguente sistema di equazioni di Arrhenius avendo come incognite  $E^{\ddagger}$  e  $T_{MW}$ :

$$2 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1} = A e^{\frac{-E^{\ddagger}}{RT_{\Delta}}}$$

$$1.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} = A e^{\frac{-E^{\ddagger}}{RT_{MW}}}$$

Per valutare il fattore preesponenziale usiamo l'approssimazione  $A \sim \frac{k_B T}{h} \kappa$  (da Eyring) con  $\kappa \approx 1$  (coefficiente di trasmissione):



$$A (T_{\Delta}=200^{\circ}\text{C}) = \frac{1.38 \times 10^{-23} \text{JK}^{-1}}{6.6 \times 10^{-34} \text{Js}} \times 473 \text{K} = 99 \times 10^{11} \approx 10^{13} \text{s}^{-1}$$

Dalla prima equazione del sistema si ottiene:

$$E^{\ddagger}_{200^{\circ}\text{C}} = 45.36 RT = 45.36 \times 8.314 \times 473 \frac{\text{J}}{\text{mol}} = 178373 \frac{\text{J}}{\text{mol}}.$$

Dalla seconda equazione del sistema si ottiene:

$$1.3 \times 10^{-4} \text{s}^{-1} = 10^{13} e^{\frac{-178373}{RT_{\text{MW}}}}$$

$$\frac{E^{\ddagger}}{RT_{\text{MW}}} = -\ln \frac{1.3 \times 10^{-4}}{10^{13}} = -\ln 1.3 \times 10^{-17} = 38.9$$

$$T_{\text{MW}} = \frac{178373}{8.314 \times 38.9} = 551 \text{ K} = 278^{\circ}\text{C}$$

E' questa una stima della temperatura raggiunta nella reazione a MW, almeno in certi punti specifici del campione, superiore di  $78^{\circ}\text{C}$  alla temperatura misurata dal sensore esterno. In base all'esperienza di Kappe [11 b] possiamo ritenere questa stima accettabile: non è necessario ricorrere all'ipotesi di effetti non termici delle microonde.

A scopo di conferma del risultato  $T_{\text{MW}} = 278^{\circ}\text{C}$ , abbiamo ripetuto i calcoli usando un altro dato dallo stesso lavoro di letteratura:

$$t=5\text{min} \times \text{cicli } 18 \quad T=?^{\circ}\text{C} \xrightarrow{\text{MW}} P=44\% \quad (\text{metodo di riscaldamento MW})$$

Abbiamo ottenuto:

$$k_{\text{MW}} = \frac{-\ln 0.56}{90 \times 60 \text{ s}} = 1.07 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$$

Il sistema diventa:

$$2 \times 10^{-7} \text{s}^{-1} = A e^{\frac{-E^{\ddagger}}{RT_{\Delta}}}$$

$$1.07 \times 10^{-4} \text{s}^{-1} = A e^{\frac{-E^{\ddagger}}{RT_{\text{MW}}}}$$

Ponendo  $A = 10^{13} \text{s}^{-1}$ , abbiamo:

$$\frac{E^{\ddagger}}{RT_{\text{MW}}} = -\ln \frac{1.07 \times 10^{-4}}{10^{13}} = -\ln 1.07 \times 10^{-17} = 39.08$$

$$T_{\text{MW}} = \frac{178000}{8.314 \times 39.08} = 548 \text{ K} = 275^{\circ}\text{C}$$

Questo risultato è in pieno accordo con la stima precedente.

I dati cinetici riportati nel rif. [12 a] stimolano anche altre domande.

- Perché l'uso di più cicli brevi di riscaldamento a MW porta ad una resa maggiore rispetto all'uso di pochi cicli lunghi, a parità di tempo totale d'irraggiamento? Si osservano infatti le rese riportate in tabella:

| n° cicli di irraggiamento | durata di un ciclo (min) | resa<br>R = Ph | resa<br>R = 4-MeO- Ph | resa<br>R = 4-Cl- Ph |
|---------------------------|--------------------------|----------------|-----------------------|----------------------|
| 3                         | 30                       | 63%            | 56%                   | 36%                  |
| 9                         | 10                       | 65%            | 58%                   | 49%                  |
| 18                        | 5                        | 69%            | 77%                   | 65%                  |

L'uso di cicli brevi di irraggiamento permette di ottenere una temperatura più uniforme nella miscela di reazione e di limitare fenomeni di surriscaldamento locale e 'hot spots'. Con cicli lunghi si raggiungono quindi temperature più alte, almeno localmente, e la reazione potrebbe passare dal regime di controllo cinetico verso il controllo termodinamico [14]. La percentuale di conversione del reagente in prodotto potrebbe diminuire se la reazione è esotermica. Questa giustificazione è proposta, per problemi analoghi, nei riferimenti [1] e [11 b], come già discusso in questa tesi; essa però non sembra adeguata al caso presente. Infatti, per un semplice equilibrio  $A \rightleftharpoons B$ , la differenza di temperatura che potrebbe portare dal regime cinetico a quello termodinamico, con forte diminuzione della resa, può essere stimata dell'ordine di varie centinaia di gradi, non di poche decine di gradi come è ammissibile in questo caso (si veda anche la figura a pag.14).

- Perché aumentando  $A_0$ , concentrazione iniziale del reagente, la resa diminuisce? Usando sempre la stessa procedura di riscaldamento si ottengono infatti le seguenti rese:

| mmoli di<br>reagente in 2ml<br>di acqua | $A_0$ (M) | resa<br>R = Ph | resa<br>R = 4-MeO- Ph | resa<br>R = 4-Cl- Ph |
|---|-----------|----------------|-----------------------|----------------------|
| 0.1                                     | 0.05      | 69%,           | 77%                   | 75%                  |
| 0.2                                     | 0.10      | 59%            | 78%                   | 40%                  |
| 0.3                                     | 0.15      | 44%            | 31%                   | 26%                  |

Le argomentazioni presenti negli articoli già discussi non aiutano esplicitamente a risolvere questo punto. Una spiegazione ragionevole, ma da verificare, potrebbe essere data supponendo che  $\epsilon''_{\text{eff}}$ , la perdita dielettrica effettiva del mezzo di reazione (acqua + reagente), diminuisca sensibilmente aumentando la concentrazione del soluto. Da calcoli analoghi a quelli svolti nelle pagine precedenti si deduce che una diminuzione della resa dal 69% al 44% può corrispondere ad un abbassamento della temperatura di soli 4°C circa. Ricordando che la potenza assorbita dal campione irradiato è proporzionale a  $\epsilon''_{\text{eff}}$ , si conclude che una diminuzione di  $\epsilon''_{\text{eff}}$  modesta, stimata intorno all'1%, potrebbe giustificare l'effetto osservato nel caso R=Ph.

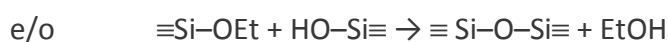
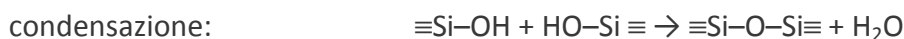
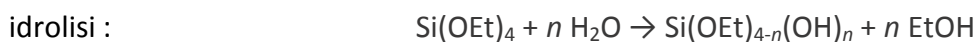
Alternativamente, l'effetto esaminato potrebbe non dipendere dall'uso delle MW, ma dal meccanismo della reazione, più complesso di quanto può apparire. La diminuzione della resa all'aumentare di  $A_0$  (a parità di temperatura) è infatti in contrasto con la legge cinetica del 1° ordine da noi ipotizzata e con ogni altra legge semplice. Si potrebbe ipotizzare che, a concentrazioni elevate del reagente, assumano importanza reazioni competitive con quella d'interesse, come, per esempio,  $2A \rightarrow P_2$ . Questa spiegazione è però da scartare, perché nei campioni con alte concentrazioni  $A_0$  non si ritrovano prodotti di reazioni indesiderati, ma materiale di partenza non reagito.

- Osserviamo infine che questa reazione avviene con rese significative solo in acqua e non in altri solventi, neppure in solventi con perdita dielettrica maggiore dell'acqua. Nel meccanismo di questa reazione l'acqua entra quindi non solo come serbatoio di energia termica, ma riveste un ruolo determinante, del quale non abbiamo tenuto nessun conto.

### Sintesi di un materiale organico-inorganico con un processo sol-gel [13]

Abbiamo analizzato anche i dati cinetici relativi alla reazione tra TEOS, tetraetossisilano, e un copolimero PE-PEG-Si (polietilene b-polietileneglicol terminato da trietossisilano).

La reazione procede in due stadi:



La reazione era condotta in THF con aggiunta di  $\text{H}_2\text{O}$ , EtOH e HCl. Dopo 10 minuti di agitazione della miscela di reazione a temperatura ambiente e un'ora di riscaldamento convenzionale a  $60^\circ\text{C}$  in fiala chiusa (*precuring step*) la miscela fu suddivisa in 5 porzioni che subirono trattamenti termici differenti come si vede dalla tabella tratta dal rif. [13].

TABLE I. Reaction conditions used for different samples after a solution precuring in a closed vial at  $60^\circ\text{C}$  for 1 h.

| Sample | Precuring additional step                                    | Postcuring treatment<br>(in an open Teflon<br>Petri dish)     |
|--------|--|---|
| 1      | 3 days at room temperature in<br>a covered Teflon Petri dish | ...   |
| 2      | 2 h at $60^\circ\text{C}$ in an open<br>Teflon Petri dish    | 24 h at $60^\circ\text{C}$                                    |
| 3      | 2 h at $60^\circ\text{C}$ in an open<br>Teflon Petri dish    | 24 h at $60^\circ\text{C}$ for +2 h<br>at $180^\circ\text{C}$ |
| 4      | ...  | 6 microwave monopulses<br>(900 W) of 10 s                     |
| 5      | ...  | 12 microwave monopulses<br>(900 W) of 10 s                    |

Le rese nel prodotto di condensazione furono molto simili per i 5 campioni, comprese fra 81% e 85%. Il valore rappresentativo della resa è il 'grado di condensazione' del TEOS, dato dal numero di legami Si-O-Si formatisi rispetto al numero di gruppi Si-O inizialmente presenti ( $\frac{x}{A_0}$ ).

Sorprende il fatto che si ottenga lo stesso risultato con un minuto di radiazione a MW e con 3 giorni di *curing* a temperatura ambiente. Ci siamo quindi proposti di verificare se questi dati siano compatibili con le equazioni di Arrhenius o di Eyring, cioè con effetto puramente termico, o se sia necessario ipotizzare un effetto non termico delle microonde sulla reazione di condensazione.

Dei 5 procedimenti termici descritti nell'articolo scegliamo i tre meglio confrontabili, cioè i numeri 1, 2, 4. Si considerano i dati seguenti:

|  |                                 |                              |
|--|---------------------------------|------------------------------|
| $t_{MW} = 60 \text{ s}$  | (6 impulsi a MW (900 W) di 10 s | $T_{MW} = 393 \text{ K}$     |
| $t_{\Delta} = 2 \times 60 \times 60 \text{ s} = 60 \times 120 \text{ s}$     | (2 h in forno                   | $T_{\Delta} = 333 \text{ K}$ |
| $t_A = 3 \times 24 \times 60 \times 60 \text{ s} = 4320 \times 60 \text{ s}$ | (3 giorni                       | $T_A = 300 \text{ K}$        |

A rese uguali devono corrispondere valori uguali di  $kt$  [rif. 2 pag.845], quindi:

$$t_{MW} : t_{\Delta} : t_A = 1 : 120 : 4320$$

$$k_{MW} : k_{\Delta} : k_A = 1 : \frac{1}{120} : \frac{1}{4320}$$

Applicando la legge d'Arrhenius e usando il rapporto noto  $\frac{k_A}{k_{\Delta}}$  si ottiene:

$$\frac{k_A}{k_{\Delta}} = e^{\frac{-E^{\ddagger}(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_{\Delta}})}{R}}$$

$$-\frac{E^{\ddagger}}{R} \times \left( \frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_{\Delta}} \right) = \ln \frac{k_A}{k_{\Delta}}$$

$$-\frac{E^{\ddagger}}{8.314} \times \left( \frac{1}{300} - \frac{1}{333} \right) = \ln \frac{1}{36}$$

$$E^{\ddagger} = 3.58 \times 8.314 \times 3027 = 90.2 \times 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

Inseriamo questa valutazione di  $E^{\ddagger}$  nel rapporto  $\frac{k_{MW}}{k_{\Delta}}$  per determinare l'incognita  $T_{MW}$ :

$$\frac{k_{MW}}{k_{\Delta}} = e^{\frac{-E^{\ddagger}(\frac{1}{T_{MW}} - \frac{1}{T_{\Delta}})}{R}}$$

$$-\frac{E^{\ddagger}}{R} \times \left( \frac{1}{T_{MW}} - \frac{1}{T_{\Delta}} \right) = \ln \frac{k_{MW}}{k_{\Delta}}$$

$$\left( \frac{1}{T_{MW}} - \frac{1}{T_{\Delta}} \right) = \frac{R}{E^{\ddagger}} \times \ln \frac{k_{\Delta}}{k_{MW}}$$

$$\frac{1}{T_{MW}} = \frac{R}{E^{\ddagger}} \times \ln \frac{k_{\Delta}}{k_{MW}} + \frac{1}{T_{\Delta}} = (-4 \times 10^{-4} + 3.0 \times 10^{-3}) \text{ K}^{-1} = 0.0026 \text{ K}^{-1}$$

$T_{MW} = 385 \text{ K}$ , cioè circa  $112^\circ\text{C}$ .

La stima della temperatura  $T_{MW}$ , basata sull'equazione di Arrhenius, è risultata consistente con la temperatura di  $393 \text{ K}$ , cioè  $120^\circ\text{C}$ , misurata durante la reazione.

Allo scopo di valutare anche la costante preesponentiale  $A$ , abbiamo supposto una legge cinetica efficace del 2°ordine per la reazione di condensazione, del tipo

$$v = k[A]^2$$

$$kt = \frac{x}{A_0 \times (A_0 - x)} = \frac{x}{A_0} \times \frac{1}{A_0 \times (1 - \frac{x}{A_0})}$$

In questo modo abbiamo tenuto conto del fatto che la concentrazione di TEOS iniziale è  $A_0 = 1.15\text{M}$ , mentre la concentrazione iniziale di terminazioni silossaniche del copolimero è molto inferiore  $B_0(\text{PE-PEG}) = \frac{0.35}{2250} \times \frac{1}{5 \times 10^{-3}} \text{ M} = 0.03\text{M}$ , trascurabile rispetto ad  $A_0$ .

Nella tabella seguente sono riassunti i dati utilizzati ed i risultati ottenuti con  $E^\ddagger = 90.2 \times 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$ . Come  $T_{MW}$  è stato usato il valore medio  $389 \text{ K}$  tra i valori calcolato e sperimentale.

| Metodo   | t(s)   | T(K) | $\frac{x}{A_0}$ | kt(M <sup>-1</sup> ) | $\frac{E^\ddagger}{eRT}$ | A(s <sup>-1</sup> M <sup>-1</sup> ) |
|----------|--------|------|-----------------|----------------------|--------------------------|-------------------------------------|
| MW       | 60     | 389  | 0.819           | 3.93                 | $1.287 \times 10^{12}$   | $8.43 \times 10^{10}$               |
| $\Delta$ | 7200   | 333  | 0.813           | 3.78                 | $1.399 \times 10^{14}$   | $7.35 \times 10^{10}$               |
| A        | 259200 | 300  | 0.844           | 4.70                 | $5.034 \times 10^{15}$   | $9.13 \times 10^{10}$               |



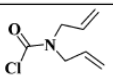

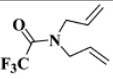

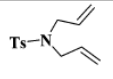

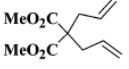
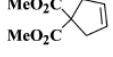
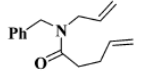
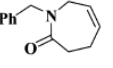
I valori ottenuti per il fattore preesponentiale sono molto simili, e di ragionevole ordine di grandezza per una reazione bimolecolare in soluzione (la soluzione in esame è in realtà un processo sol-gel).

Anche in questo caso quindi non si manifestano effetti non termici delle microonde.

## Reazione di metatesi olefinica [8]

Consideriamo ora una reazione presentata da Loupy ed altri [8] come caso esemplare in cui si manifestano effetti non termici delle microonde.

Si tratta della metatesi olefinica catalizzata da derivati del rutenio, assistita a microonde. Sono stati considerati 6 substrati in presenza di catalizzatore. La reazione è stata condotta, in assenza di solvente, sia con riscaldamento convenzionale sia con l'irradiazione a MW, in condizioni del tutto comparabili: uguali tempi, recipienti e, nelle intenzioni degli autori, uguale temperatura e velocità di riscaldamento. Le rese ottenute con le microonde sono maggiori rispetto a quelle ottenute con riscaldamento convenzionale e ciò è stato interpretato come la prova dell'esistenza di effetti non termici delle microonde su questo tipo di reazione. I dati e i risultati disponibili sono raccolti nella tabella seguente, tratta dal rif. [8].

| Entry | Substrate   | Product   | Time (min.) | Temperature (°C) | Isolated yield (%) |                 |
|-------|---|---|-------------|------------------|--------------------|-----------------|
|       |   |   |             |                  | MW                 | $\Delta$        |
| 1     |  |  | 3           | 50               | 94                 | 78              |
| 2     |  |  | 5           | 50               | 67 <sup>a</sup>    | 48 <sup>a</sup> |
| 3     |  |  | 3           | 50               | 90                 | 74              |
| 4     |  |  | 0.5         | 50               | 100                | 100             |
| 5     |  |  | 1           | 80               | 80 <sup>b</sup>    | 60 <sup>b</sup> |
| 6     |  |  | 30          | 50               | 70                 | 44              |



Abbiamo provato a supporre che la temperatura all'interno della miscela di reazione irradiata con le microonde fosse in realtà superiore a quella misurata dal sensore esterno e che il fattore preesponentiale  $A$  e l'energia di attivazione  $E^\ddagger$  non dipendessero dal

metodo di riscaldamento. Abbiamo quindi valutato, per ogni substrato, la  $T_{MW}$ , cioè la temperatura alla quale sarebbe avvenuta la reazione in base a tali ipotesi.

Per fare questo abbiamo ipotizzato una cinetica del 1°ordine rispetto al substrato S, caratterizzata dalla costante  $k_{cc}$ , nella quale è inglobata la concentrazione del catalizzatore C:

$$-\frac{d[S]}{dt} = v = k_c[S][C]$$

$$-\frac{d[S]}{dt} = k_{cc}[S]$$

$$k_{cc}t = \ln \frac{[S]_0}{[S]_0 - x}$$

$$k_{cc}t = \ln \frac{1}{1 - \frac{x}{[S]_0}} \quad \text{dove } \frac{x}{[S]_0} \text{ è la resa frazionaria.}$$

In base all'equazione di Arrhenius

$$k_{cc}^{MW} = Ae^{\frac{-E^\ddagger}{RT_{MW}}}$$

$$k_{cc}^\Delta = Ae^{\frac{-E^\ddagger}{RT_\Delta}}$$

Dalla seconda equazione si ricava  $E^\ddagger = RT \ln \frac{A}{k^\Delta}$  e in seguito dalla prima equazione si ricava

$$T_{MW} = \frac{E^\ddagger}{R} \times \frac{1}{\ln \frac{A}{k_{MW}}}$$

Il fattore preesponenziale A può essere stimato tramite l'equazione di Eyring:  $A = \frac{k_B T}{h}$

Si raccolgono i risultati in una tabella:

| Substrato | Tempo<br>(min) | T(K) | Resa<br>%<br>MW | Resa<br>%<br>$\Delta$ | $k_{MW}$<br>(s <sup>-1</sup> ) | $k_\Delta$<br>(s <sup>-1</sup> ) | A<br>(s <sup>-1</sup> ) | $E^\ddagger$<br>(kJ·mol <sup>-1</sup> ) | $T_{MW}$<br>(K) |
|-----------|----------------|------|-----------------|-----------------------|--------------------------------|----------------------------------|-------------------------|---|-----------------|
| 1         | 3              | 323  | 94              | 78                    | 0.0156                         | 0.0084                           | $6.7 \times 10^{12}$    | 92.14                                   | 329             |
| 2         | 5              | 323  | 67              | 48                    | 0.0037                         | 0.0022                           | $6.7 \times 10^{12}$    | 95.77                                   | 328             |
| 3         | 3              | 323  | 90              | 74                    | 0.0128                         | 0.0075                           | $6.7 \times 10^{12}$    | 92.45                                   | 328             |
| 4         | 0.5            | 323  | 100             | 100                   | —                              | —                                | $6.7 \times 10^{12}$    | —                                       | —               |
| 5         | 1              | 353  | 80              | 60                    | 0.0268                         | 0.0153                           | $7.4 \times 10^{12}$    | 99.24                                   | 359             |
| 6         | 30             | 323  | 70              | 44                    | 0.000669                       | 0.00032                          | $6.7 \times 10^{12}$    | 101.19                                  | 330             |



Si osserva che  $T_{MW}$  è superiore di soli 5-6 K alla temperatura  $T$  usata nel riscaldamento convenzionale e misurata, presumibilmente con un sensore esterno, durante la reazione a microonde. Come dimostrato sperimentalmente, la temperatura all'interno del recipiente potrebbe essere stata di parecchi gradi più alta, in tutta la miscela di reazione o in alcuni punti di disomogeneità. Non sembra quindi che questi dati siano una prova dell'esistenza di effetti non termici delle microonde sulla velocità di reazione, a differenza di quanto affermato invece dagli autori.

## Conclusioni

Nessuna delle cinetiche esaminate mostra esplicitamente l'esistenza di effetti non termici delle MW sulla velocità di reazione. Ciò è in linea con l'orientamento prevalente in letteratura al giorno d'oggi. Tuttavia la sintesi di indoli sostituiti a partire da 2-alchinilaniline [12 *a*] presenta varie peculiarità non spiegabili con effetti termici semplici su un equilibrio  $A \rightleftharpoons B$ . Questa reazione lascia quindi aperta qualche speranza per chi continua ad impegnarsi per scoprire effetti non termici delle MW, come G. Whittaker [5 *a*], per il quale gli straordinari risultati che si ottengono con l'irraggiamento a MW non possono essere sempre spiegati come artefatti dovuti a misurazioni di temperatura poco accurate.

Qualsiasi siano i meccanismi con i quali le MW influiscono sulla velocità di reazione è comunque chiaro che i vantaggi del loro uso in un laboratorio di sintesi chimica sono impagabili.

### Riferimenti bibliografici

- [1] X. Zhang, D. O. Hayward, *Inorganica Chimica Acta*, **2006**, 359, 3421-3433
- [2] P. W. Atkins, *Chimica Fisica*, Zanichelli, Bologna, **1997**
- [3] D. Buhl, *Proceedings of IEEE*, **1973**, 61, 1198
- [4] A. de la Hoz, A. Diaz-Ortiz, A. Moreno, *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, 34, 164-178
- [5] a D. Adam, **2003**, *Nature*, 421, 571-572; b Intervista a C. O. Kappe in *Gen. Eng. & Biotech. News*, **2010**, 30, No.11, <http://www.genengnews.com>
- [6] G. Whittaker, **1994 & 2007**, <http://www.tan-delta.com>
- [7] L. Perreux, A. Loupy, *Tetrahedron*, **2001**, 57, 9199-9223
- [8] G. Vo Thanh, A. Loupy, *Tetrahedron*, **2003**, 44, 9091-9094
- [9] J. G. P. Binner, N. A. Hassine, T. E. Cross, *J. Mater. Science*, **1995**, 30, 5389-5393
- [10] D. A. Lewis, J. D. Summers, T. C. Ward, J. E. McGrath, *J. Polymer Science A*, **1992**, 30A, 1647-1653
- [11] a A. Stadler, C. O. Kappe, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **2000**, 1363; b M. A. Herrero, J. M. Kremsner, C. O. Kappe, *J. Org. Chem.*, **2008**, 73, 36-47
- [12] a A. Carpita, A. Ribecai, *Tetrahedron Letters*, **2009**, 50, 6877-6881; b A. Carpita, A. Ribecai, P. Stabile, *Tetrahedron Letters*, **2010**, 66, 7169-7168
- [13] M. Geppi, G. Mollica, S. Borsacchi, M. Marini, M. Toselli, F. Pilati, *J. Mater. Res.*, **2007**, 22, 3516-3525
- [14] B. L. Hayes, *Microwave Synthesis*, Cem Publishing, Matthews, **2002**.
- [15] C. R. Strauss, R. W. Trainor, *Aust. J. Chem.*, **1995**, 48, 1665. 45 K. D. Raner, C. R. Strauss, R. W. Trainor, *J. Org. Chem.*, **1995**, 60, 2456.
- [16] a D. Bogdal, M. Lukasiewicz, J. Pielichowski, A. Miciak, Sz. Bednarz, *Tetrahedron*, **2003**, 59, 649-653; b M. Lukasiewicz, D. Bogdal, J. Pielichowska, *Adv. Synth. Catal.*, **2003**, 345, 1269.
- [17] S. V. Ley, A. G. Leach, R. I. Storer, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **2001**, 358.
- [18] J. Berlan, P. Giboreau, S. Lefeuvre, C. Marchand, *Tetrahedron Lett.*, **1991**, 32, 2363
- [19] K. D. Raner, C. R. Strauss, F. Vyskoc, L. Mokbel, *J. Org. Chem.*, **1993**, 58, 950.

[20] A. Loupy, L. Perreux, M. Liagre, K. Burle, M. Moneuse, *Pure Appl. Chem.*, **2001**, 73, 161.

[21] A. M. Raspolli Galletti, V. De Luise, E. Ribechini, M. Zanaboni, F. Modugno, *Science & Technology of Biomasses Advances and Challenges*, **2009**, Proceedings book.

[22] *a* M. Damm, T. N. Glasnov, C. O. Kappe, *Organic Process Research & Development*, **2010**, 14, 215-224; *b* T.N. Glasnov, C. O. Kappe, *Macromol. Rapid Commun.*, **2007**, 28, 395-410; *c* Z. Chemat-Djenni, B. Hamada, F. Chemat, *Molecules*, **2007**, 12, 1399-1409; *d* E. Esveld, F. Chemat, J. van Haveren, *Chem. Eng. Technol.*, **2000**, 23, 279-283.

### Ringraziamenti

Si ringraziano la prof.ssa A. M. Raspolli Galletti, per la disponibilità e l'ospitalità nel suo laboratorio, il dott. M. Piram, il prof. A. Carpita per il materiale bibliografico e utili consigli e la dott.ssa S. Borsacchi per averci segnalato il rif. [13].